

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 38 930.6

Anmeldetag: 24. August 2002

Anmelder/Inhaber: Schott Glas, Mainz/DE

Bezeichnung: Borosilicatglas und seine Verwendungen

IPC: C 03 C 3/089

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trade Mark Office.

Fausi

Borosilicatglas und seine Verwendungen

Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas. Die Erfindung betrifft auch Verwendungen des Glases.

Die Gruppe der Borosilicatgläser ist äußerst umfangreich. Ihre Vertreter haben den folgenden Grundzusammensetzungsbereich gemeinsam:

SiO_2 ca. 70 - 80 Gew.-%

B_2O_3 7 - 20 Gew.-%

Al_2O_3 2 - 7 Gew.-%

Alkalioxide 3 - 10 Gew.-%

Die Gläser enthalten Aluminiumoxid zur Verbesserung ihrer Entglasungsstabilität und der chemischen Beständigkeit.

An eine benetzende wässrige Flüssigkeit geben solche Gläser jedoch Aluminiumionen ab, was für spezielle Anwendungen nachteilig ist. Beispielsweise steht Aluminium derzeit in Verdacht, bei Menschen mit entsprechender Veranlagung gesundheitliche Schäden zu verursachen. In solchen Fällen sind deshalb die konventionellen Pharmaprimärpackmittel aus Glas für die Verabreichung von Injektabilia schlecht geeignet.

Des weiteren erhöht Aluminiumoxid die Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen der Gläser erheblich, was den Energieverbrauch bei den Herstellungsprozessen erhöht.

Durch den einfachen Ersatz des Aluminiumoxids durch einen oder mehrere Bestandteile gelingt eine Reproduktion der durch Al_2O_3 beeinflussten physikalischen und glastechnischen Eigenschaften in der Regel nicht. Vielmehr sind völlige Neuentwicklungen oder weitreichende Änderungen in der Glaszusammensetzung nötig.

Übliche Borosilicatgläser zeichnen sich durch ihre hohe chemische Beständigkeit sowie ihre hohe Temperaturwechselbeständigkeit aus. Sie haben niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten.

Aufgrund dieser Eigenschaften finden sie insbesondere Verwendung als Ampullen und Fläschchen in der pharmazeutischen Industrie zur Verpackung beispielsweise von Injektionspräparaten, für Geräte und Apparaturen in der chemischen Industrie sowohl in der Produktion als auch im Laborbereich oder als Lampengläser.

Über solche Gläser gibt es eine umfangreiche Patentliteratur.

So beschreibt beispielsweise DE 42 30 607 C 1 chemisch hoch resistente Borosilicatgläser, die mit Wolfram verschmelzbar sind. Die Gläser besitzen ausweislich der Beispiele Verarbeitungstemperaturen $V_A > 1210^\circ\text{C}$.

Auch die in der Offenlegungsschrift DE 37 22 130 A1 beschriebenen Borosilicatgläser besitzen hohe Verarbeitungstemperaturen. Die Gläser gehören zwar der ersten hydrolytischen an, sind aber aufgrund ihrer K_2O -Freiheit relativ kristallisationsanfällig.

Auch die Li_2O -haltigen Gläser der Patentschrift DE 195 36 708 C1 sind chemisch hoch beständig, weisen jedoch ebenfalls unvorteilhaft hohe Verarbeitungstemperaturen auf.

Die Gläser der Patentschrift DE 44 30 710 C1 weisen einen hohen SiO_2 -Anteil, nämlich > 75 Gew.-% und > 83 Gew.-% $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ in Verbindung mit einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 8$ auf, was sie zwar chemisch hoch beständig macht, jedoch ebenfalls zu hohen Verarbeitungstemperaturen führt.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas zu finden, das die genannten Anforderungen an bisherige Borosilicatgläser erfüllt, günstige Verarbeitungstemperaturen aufweist und Al_2O_3 -frei ist.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 beschriebene Glas erfüllt.

Das erfindungsgemäße Glas weist einen SiO_2 -Gehalt von 65 bis 77 Gew.-%, bevorzugt von 67 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 68 bis 74 Gew.-% auf. Je nach konkreter Anwendung des Glases variiert der SiO_2 -Gehalt und wirkt sich vorteilhaft auf die gewünschten Eigenschaften hohe chemische Beständigkeit, insbesondere hohe Säurebeständigkeit, und niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient aus.

Das Glas enthält 7 - 20 Gew.-%, bevorzugt 9 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 9 - 13 Gew.-% B_2O_3 zur Erniedrigung der thermischen Ausdehnung, der Verarbeitungstemperatur und der Schmelztemperatur bei gleichzeitiger Verbesserung der chemischen Beständigkeit, insbesondere der hydrolytischen Beständigkeit. Die Borsäure bindet die im Glas vorhandenen Alkaliionen fester in die Glasstruktur ein, was zu einer geringeren Alkaliabgabe in Kontakt mit Lösungen, beispielsweise bei

der Messung der hydrolytischen Beständigkeit, führt. Während bei niedrigeren Gehalten die hydrolytische Beständigkeit deutlich verschlechtert und die Schmelztemperatur nicht weit genug abgesenkt würde, würde bei höheren Gehalten die Säurebeständigkeit verschlechtert. Werte über 13 % B_2O_3 verschlechtern zwar bereits die chemische Beständigkeit, haben aber für spezielle Einsatzzwecke wie Lampenglas für elektronische Blitzlampen und „backlights“ den Vorteil, dass der hohe Anteil an Borsäure zusätzlich einen höheren elektrischen Widerstand des Glases bewirkt.

Das Glas ist bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei von Al_2O_3 .

Wesentlich für das erfindungsgemäße Glas sind die Anteile der einzelnen Alkali-oxide in bestimmten Grenzen, wodurch insbesondere die hydrolytische Beständigkeit im Vergleich zum für die jeweilige Verwendung vorgesehenen konkreten Glas des Standes der Technik verbessert wird.

So enthält das Glas 0 – 4 Gew.-% Na_2O , bevorzugt 0 – 3 Gew.-% Na_2O , 3 – 12 Gew.-% K_2O , bevorzugt 5 – 10 Gew.-% K_2O , und 0 – 2 Gew.-% Li_2O bevorzugt 0 – 1 Gew.-% Li_2O . Bevorzugt ist eine Summe der Alkalioxide zwischen 5,5 und 13,5 Gew.-%.

Es ist besonders bevorzugt, dass neben K_2O Na_2O oder Li_2O im Glas vorhanden sind. Es ist ganz besonders bevorzugt, dass neben K_2O Na_2O und Li_2O im Glas vorhanden sind.

Die Alkalioxide senken die Verarbeitungstemperatur des Glases, außerdem verbessern hohe K_2O -Gehalte die Entglasungsstabilität, eine Eigenschaft, die beim erfindungsgemäßen Al_2O_3 -freien Glas von entscheidender Bedeutung ist. Während des Abkühlens, beim Formgebungsprozess, beispielsweise am Rohrzug, entstehen keine Entglasungskristalle, die an der Glasoberfläche sitzen und die Formgebung und Verwendung des Glases beeinträchtigen würden.

Oberhalb der jeweiligen Obergrenze des Alkalioxids steigt die Alkaliabgabe überproportional an. So wird durch die speziellen Anteile ein Minimum der Alkaliabgabe erzielt, was zu den verschiedenen hervorragenden chemischen Beständigkeiten führt.

In ganz besonders bevorzugter Ausführungsform enthält das Glas wenigstens 0,2 Gew.-% Li_2O . In ganz besonders bevorzugter Ausführungsform enthält das Glas wenigstens 0,5 Gew.-% Na_2O .

Als weitere Komponenten kann das Glas die zweiwertigen Oxide MgO mit 0 - 2 Gew.-%, CaO mit 0 - 2 Gew.-%, bevorzugt 0 - 1 Gew.-%, ZnO mit 0-2 Gew.-% und BaO mit 0 - 3 Gew.-%, bevorzugt 0 - 1 Gew.-%, enthalten. Diese Komponenten variieren die "Länge des Glases", also den Temperaturbereich, in dem das Glas verarbeitbar ist. Durch die unterschiedlich stark netzwerkandelnde Wirkung dieser Komponenten kann durch den Austausch dieser Oxide gegeneinander das Viskositätsverhalten an die Anforderungen des jeweiligen Herstellungs- und Verarbeitungsverfahrens angepasst werden. CaO und MgO setzen die Verarbeitungstemperatur herab und sind fest in die Glasstruktur gebunden. Die Summe aus CaO und MgO soll zwischen 0 und 3 Gew.-% betragen, da bei höheren Gehalten die thermische Ausdehnung steigt. Die Zugabe von BaO ermöglicht eine Absenkung der Verarbeitungstemperatur, ohne die hydrolytische Beständigkeit des Glases zu verschlechtern.

Vorzugsweise ist das Glas frei von MgO, CaO, BaO und enthält zwischen 0 - 1 Gew.-% ZnO. In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird auch auf ZnO verzichtet.

Das Glas enthält 0,8 - 12 Gew.-% ZrO_2 , bevorzugt höchstens 10,5 Gew.-% ZrO_2 , vorzugsweise wenigstens 1,5 Gew.-% ZrO_2 , insbesondere wenigstens 2 Gew.-% ZrO_2 , besonders bevorzugt 3 - 7 Gew.-% ZrO_2 . ZrO_2 verbessert die hydrolytische Beständigkeit und vor allem die Laugenbeständigkeit des Glases. Bei höheren Anteilen würde die Verarbeitungstemperatur zu sehr erhöht, während die chemischen Beständigkeiten nicht mehr wesentlich verbessert werden.

Das Glas kann bis zu 5 Gew.-% TiO_2 enthalten. Geringe Gehalte bis 1 Gew.-% TiO_2 verhindern die Solarisation des Glases, das Nachdunkeln z. B. einer daraus hergestellten Lampe während ihres Betriebs und auch schon die chemische Beständigkeit. Gehalte über 1 Gew.-% verbessern vor allem die chemische Beständigkeit des Glases, z. B. die Laugenbeständigkeit. Bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0 und 1 Gew.-% TiO_2 . In besonders bevorzugter Ausführungsform ist das Glas TiO_2 -frei.

Das Glas kann bis zu 1 Gew.-% CeO_2 enthalten. In niedrigen Konzentrationen wirkt CeO_2 als Läutermittel, in höheren Konzentrationen verhindert es die Verfärbung des Glases durch radioaktive Strahlung. Mit einem solchen CeO_2 -haltigen Glas ausgeführte Verschmelzungen können daher auch nach radioaktiver Belastung noch visuell auf eventuelle Beschädigungen wie Risse oder Korrosion des Leitungsdrahtes kontrolliert werden. Auch bei der Verwendung des Glases als Pharmaprimärpackmittel ist eine hohe Transparenz des Glases erwünscht, da

Kontrollen des Füllgutes auf eventuell vorhandene Partikel durchgeführt werden. Noch höhere CeO_2 -Konzentrationen verteuern das Glas und führen zu einer unerwünschten gelbbraunlichen Eigenfärbung. Für Verwendungen, bei denen die Fähigkeit, durch radioaktive Strahlung bedingte Verfärbungen zu vermeiden, nicht wesentlich ist, ist ein CeO_2 -Gehalt zwischen 0 und 0,4 Gew.-% bevorzugt.

Weiter kann das Glas, bis zu 0,6 Gew.-% F^- enthalten. Dadurch wird die Viskosität der Schmelze erniedrigt, was das Aufschmelzen des Gemenges und die Läuterung der Schmelze beschleunigt. Außerdem wird mit zunehmendem F^- -Gehalt des Glases eine Pufferung des pH-Wertes einer mit dem Glas in Kontakt stehenden wäßrigen Lösung erzielt. D. h., daß der nach Abfüllen von Injectabilia in Glasbehältnisse durch die Alkaliabgabe der inneren Glasoberfläche erzeugte Anstieg des pH-Wertes im Füllgut durch F^- -Ionen teilweise neutralisiert wird.

Das Glas kann ggf. neben den bereits erwähnten CeO_2 und Fluoriden, beispielsweise Na_2SiF_6 , weitere Läutermittel enthalten. So kann es mit üblichen Läutermitteln wie Chloriden, beispielsweise NaCl , und/oder Sulfaten, beispielsweise Na_2SO_4 geläutert werden, die in üblichen Mengen, d. h. je nach Menge und verwendetem Typ des Läutermittels in Mengen von 0,003 bis 1 Gew.-%, im fertigem Glas anzutreffen sind. Wenn As_2O_3 und Sb_2O_3 nicht eingesetzt werden, sind die Gläser bis auf unvermeidliche Verunreinigungen As_2O_3 - und Sb_2O_3 -frei, was insbesondere für ihre Verwendung als Pharmaprimärpackmittel vorteilhaft ist.

Das erfindungsgemäße Glas weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $3,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $6 \times 10^{-6}/\text{K}$ auf, wodurch es gut verschmelzbar mit Materialien mit ähnlichen thermischen Ausdehnungsverhalten ist, beispielsweise mit Molybdän, Wolfram und Fe-Co-Ni-Legierungen, beispielsweise Kovar.

Das Glas besitzt eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und eine hohe thermische Belastbarkeit. Das Glas besitzt sehr hohe chemische Beständigkeiten, insbesondere eine hohe hydrolytische Beständigkeit und eine hohe Laugenbeständigkeit. Das Glas zeigt eine sehr hohe Entglasungsstabilität, was es auch für eine Heißformgebung mittels Rohrzug sehr geeignet macht.

Das Glas besitzt Verarbeitungstemperaturen zwischen 1040°C und 1200°C . Das Glas besitzt vergleichsweise niedrige Einschmelztemperaturen, nämlich zwischen ca. 1480°C und ca. 1590°C .

Der dadurch bedingte günstige Schmelz- und Verarbeitungsbereich senkt den Energieverbrauch beim Herstellungsprozess.

Das Glas ist bis auf unvermeidliche Verunreinigungen Al_2O_3 -frei.

Mir diesem Eigenschaftskatalog ist das Glas hervorragend geeignet für die verschiedensten Verwendungen, so z. B. für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel wie Ampullen oder Fläschchen, da die in den Gefäßen aufbewahrten Substanzen, insbesondere wässrige Lösungen, das Glas nicht nennenswert angreifen, das Glas also keine oder nur wenig Ionen, insbesondere keine Aluminiumionen, freisetzt.

Das Glas ist als Einschmelzglas für Glas- Metall- Verschmelzungen beispielsweise für Verschmelzungen mit Molybdän, Wolfram und Kovar sehr gut geeignet.

Das Glas ist als Lampenglas, insbesondere als Glas für elektronische Blitzlampen und für Fluoreszenzlampen, insbesondere für miniaturisierte Fluoreszenzlampen, sogenannte Backlights, sehr gut geeignet.

Das Glas ist für die Verarbeitung zu Glasfasern, insbesondere zu Glasfasern für die Betonverstärkung sehr gut geeignet.

Innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereichs sind verschiedene Teilbereiche besonders bevorzugt. Sie zeigen für einzelne Anwendungsfelder eine besondere Eignung.

So ist ein Al_2O_3 -freies Borosilicatglas der Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 71 – 74, B_2O_3 9 – 12, Li_2O 0 – 1, Na_2O 0 – 3, K_2O 7 – 10, mit $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 7 – 13,5, ZrO_2 4 – 7 sowie ggf. üblichen Läutermitteln in üblicher Menge besonders bevorzugt.

Ein solches Glas erfüllt sowohl hinsichtlich hydrolytischer, als auch hinsichtlich Säure- und Laugen-Beständigkeit die Anforderungen der Beständigkeitsklassen 1. Es ist besonders geeignet für die Verwendung als Pharmaprimärpackmittel.

Weiter ist ein Glas der Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 68 – 71, B_2O_3 8 – 11, Li_2O 0 – 1, Na_2O 0 – 3, K_2O 8 – 11, mit $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 8 – 13,5, ZrO_2 7,5 – 10,5 sowie ggf. übliche Läutermittel in üblicher Mengen besonders bevorzugt.

Dieses hoch ZrO_2 -haltige Glas erfüllt ebenfalls die Anforderungen der Klassen 1 der genannten chemischen Beständigkeiten. Insbesondere aufgrund seiner herausragenden Laugenbeständigkeit ist es besonders geeignet als Glas für Glasfasern in Beton.

Weiter ist ein Glas des Zusammensetzungsbereichs (in Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 70 – 75, B_2O_3 15 – 18, Li_2O 0 – 1, Na_2O 0 – 3, K_2O 5 – 8, mit $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 5,5 – 10,5, CaO 0 – 1, BaO 0 – 1, TiO_2 0 – 1, ZrO_2 0,8 – 5 sowie ggf. üblicher Läuterungsmittel in üblichen Menge besonders bevorzugt.

Aufgrund seines thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(20^\circ\text{C};300^\circ\text{C})$ zwischen $3,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $4,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ eignet es sich besonders als Einschmelzglas für Verschmelzungen mit Wolfram.

Besonders bevorzugt ist auch ein Glas des Zusammensetzungsbereichs (in Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 67 – 70, B_2O_3 15 – 18, Li_2O 0 – 1, Na_2O 0 – 3, K_2O 7 – 10, mit $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 7 – 12,5, ZnO 0 – 1, ZrO_2 2,5 – 6 sowie ggf. übliche Läuterungsmittel in üblicher Menge.

Aufgrund seines thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(20^\circ\text{C};300^\circ\text{C})$ zwischen $4,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $5,3 \times 10^{-6}/\text{K}$ eignet es sich besonders als Einschmelzglas für Verschmelzungen mit Molybdän und mit Kovar.

Die beiden letztgenannten Gruppen eignen sich besonders für die Verwendung als Lampengläser.

Insbesondere aufgrund des durch die hohen B_2O_3 -Gehalte hohen elektrischen Widerstands der Gläser sind sie besonders geeignet für die Verwendung als Kolben für elektronische Blitzlampen und für Fluoreszenzlampen, insbesondere miniaturisierte Fluoreszenzlampen.

Beispiele

Es wurden vier Beispiele erfindungsgemäßer Gläser (A1 – A4) und drei Al_2O_3 -haltige Vergleichsbeispiele (V1 – V3) aus üblichen Rohstoffen erschmolzen.

In der Tabelle 1 sind die jeweilige Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis), der Gläser sowie wesentliche Eigenschaften der Gläser aufgeführt, nämlich der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(20^\circ\text{C};300^\circ\text{C})[10^{-6}/\text{K}]$, die Transformationstemperatur T_g [$^\circ\text{C}$], die Erweichungstemperatur E_w [$^\circ\text{C}$], die Verarbeitungstemperatur V_A [$^\circ\text{C}$] und die Hydrolytische, die Säure- und die Laugenbeständigkeit.

Die chemischen Beständigkeiten wurden folgendermaßen bestimmt:

- die Hydrolytische Beständigkeit H nach DIN ISO 719. Angegeben ist jeweils das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als $\mu\text{g Na}_2\text{O} / \text{g Glasgrieß}$. Der maximale Wert für ein chemisch hoch resistentes Glas der Hydrolytischen Klasse 1 sind $31 \mu\text{g Na}_2\text{O/g}$. Der maximale Wert für ein Glas der Hydrolytischen Klasse 2 sind $62 \mu\text{g Na}_2\text{O/g}$. Der maximale Wert für die Hydrolytische Klasse 3 sind $264 \mu\text{g Na}_2\text{O/g}$.
- die Säurebeständigkeit S nach DIN 12116. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in mg/dm^2 . Der maximale Abtrag für ein säurebeständiges Glas der Säureklasse 1 sind $0,70 \text{ mg/dm}^2$. Der maximale Abtrag für ein Glas der Säureklasse 2 sind $1,5 \text{ mg/dm}^2$. Der maximale Abtrag für die Säureklasse 3 sind 15 mg/dm^2 .
- Die Laugenbeständigkeit L nach DIN ISO 695. Angegeben ist jeweils der Gewichtsverlust in mg/dm^2 . Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 1 (schwach laugenlöslich) beträgt 75 mg/dm^2 . Der maximale Abtrag für ein Glas der Laugenklasse 2 beträgt 175 mg/dm^2 .

Tabelle 1:

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) von Ausführungsbeispielen (A1 – A4) und Vergleichsbeispielen (V1 – V3) und ihre wesentlichen Eigenschaften:

	A1	A2	A3	A4	V1	V2	V3
SiO ₂	73,0	69,5	73,5	68,6	72,7	75,5	69
B ₂ O ₃	10,8	9,5	17	17,5	10,0	16,5	18,5
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	6,1	1,5	3
Li ₂ O	0,3	0,4	0,15	0,7	-	-	0,5
Na ₂ O	1,7	2,0	0,1	0,90	7,2	4	1
K ₂ O	8,8	9,5	6,2	8,7	1,3	1,5	7,5
MgO	-	-	-	-	-	0,5	-
CaO	-	-	0,90	-	1,1	0,5	-
BaO	-	-	0,65	-	1,6	-	-
ZnO	-	-	-	0,8	-	-	0,5
TiO ₂	-	-	0,5	-	-	-	-
ZrO ₂	5,4	9,0	1,0	2,8	-	-	-
$\alpha(20^\circ\text{C}; 300^\circ\text{C})$	5,10	5,25	3,95	5,10	5,50	3,90	4,95

[10 ⁻⁶ /K]							
T _g [°C]	560	560	535	505	565	525	490
E _w [°C]	n.b.	n.b.	785	725	765	775	720
V _A [°C]	1170	1180	1155	1060	1150	1135	1055
H [µg Na ₂ O/g]	9	8	140	110	13	190	160
S [mg/dm ²]	0,5	0,5	2,8	3,3	0,6	3,4	20
L [mg/dm ²]	44	28	130	105	126	215	261

n.b. = nicht bestimmt

Glas A1 eignet sich insbesondere als Pharmaglas, zeigt eine bessere hydrolytische Beständigkeit als alle Vergleichsgläser und erfüllt bei allen chemischen Beständigkeiten die Anforderungen der jeweiligen Klasse 1. Die Einschmelztemperatur liegt bei 1530°C und ist ca. 50°C niedriger als bei den Vergleichsgläsern.

Glas A2 eignet sich insbesondere als Glas für Glasfasern in Beton. Es erfüllt bezüglich sämtlicher chemischer Beständigkeiten ebenfalls die Anforderungen der Klassen 1 und besitzt insbesondere eine hervorragende Laugenbeständigkeit. Die Einschmelztemperatur liegt bei 1580°C und entspricht der eines herkömmlichen Pharmaglases.

Glas A3 eignet sich vor allem als Wolframeinschmelzglas und besitzt bessere chemische Beständigkeiten und eine bessere Entglasungsstabilität als das Vergleichsglas V2. Die Einschmelztemperatur von A3 liegt bei 1560°C.

Glas A4 eignet sich besonders als Einschmelzglas für Molybdän und Metalle des Kovar-Bereichs und besitzt bessere chemische Beständigkeiten als das Vergleichsglas V3.

PATENTANSPRÜCHE

- 1.) Aluminiumfreies Borosilicatglas mit guter chemischer Beständigkeit, mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	65 – 77
B ₂ O ₃	7 – 20
Li ₂ O	0 – 2
Na ₂ O	0 – 4
K ₂ O	3 – 12
MgO	0 – 2
CaO	0 – 2
mit MgO + CaO	0 – 3
BaO	0 – 3
ZnO	0 – 2
ZrO ₂	0,8 – 12
TiO ₂	0 – 5
CeO ₂	0 – 1
F ⁻	0 – 0,6

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 2.) Borosilicatglas nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	67 – 75
B ₂ O ₃	9 – 18
Li ₂ O	0 – 1
Na ₂ O	0 – 3
K ₂ O	5 – 10
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	5,5 – 13,5
CaO	0 – 1
BaO	0 – 1
ZnO	0 – 1
TiO ₂	0 – 1
ZrO ₂	0,8 – 10,5

CeO ₂	0 – 0,4
F ⁻	0 – 0,6

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 3.) Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	68 – 74
B ₂ O ₃	9 – 13
Li ₂ O	0 – 1
Na ₂ O	0 – 3
K ₂ O	5 – 10
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	5,5 – 13,5
ZrO ₂	3 – 7
CeO ₂	0 – 0,4
F ⁻	0 – 0,6

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 4.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	71 – 74
B ₂ O ₃	9 – 12
Li ₂ O	0 – 1
Na ₂ O	0 – 3
K ₂ O	7 – 10
mit Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	7 – 13,5
ZrO ₂	4 – 7

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 5.) Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO ₂	68 – 71
------------------	---------

B_2O_3	8 – 11
Li_2O	0 – 1
Na_2O	0 – 3
K_2O	8 – 11
mit $Li_2O + Na_2O + K_2O$	8 – 13,5
ZrO_2	7,5 – 10,5

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 6.) Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO_2	70 – 75
B_2O_3	15 – 18
Li_2O	0 – 1
Na_2O	0 – 3
K_2O	5 – 8
mit $Li_2O + Na_2O + K_2O$	5,5 – 10,5
CaO	0 – 1
BaO	0 – 1
TiO_2	0 – 1
ZrO_2	0,8 – 5

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 7.) Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO_2	67 – 70
B_2O_3	15 – 18
Li_2O	0 – 1
Na_2O	0 – 3
K_2O	7 – 10
mit $Li_2O + Na_2O + K_2O$	7 – 12,5
ZnO	0 – 1
ZrO_2	2,5 – 6

sowie ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

- 8.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Glas wenigstens 0,2 Gew.-% Li_2O enthält.
- 9.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Glas wenigstens 0,5 Gew.-% Na_2O enthält.
- 10.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von As_2O_3 und Sb_2O_3 .
- 11.) Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10
mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(20^\circ\text{C}; 300^\circ\text{C})$ zwischen $3,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $6 \times 10^{-6}/\text{K}$ und einer Verarbeitungstemperatur V_A zwischen 1040°C und 1200°C .
- 12.) Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11
als Pharmaprimärpackmittel.
- 13.) Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11
zur Verarbeitung zu Glasfasern, insbesondere für die Betonverstärkung.
- 14.) Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11
als Verschmelzglas für Wolfram.
- 15.) Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11
als Verschmelzglas für Molybdän oder Kovar.
- 16.) Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11
für die Herstellung von Fluoreszenzlampen, insbesondere miniaturisierten
Fluoreszenzlampen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Borosilicatglas und seine Verwendungen. Das Glas besitzt folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO_2 65 – 77, B_2O_3 7 – 20, Li_2O 0 – 2, Na_2O 0 – 4, K_2O 3 – 12, MgO 0 – 2, CaO 0 – 2, mit $\text{MgO} + \text{CaO}$ 0 – 3, BaO 0 – 3, ZnO 0 – 2, ZrO_2 0,8 – 12, TiO_2 0 – 5, CeO_2 0 – 1, F^- 0 – 0,6.